La vitamine C

Bac S 2015 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1.1 Recopier la formule de l'acide L-ascorbique, repérer par un astérisque le ou les carbones asymétriques et justifier la chiralité de la molécule.

Un carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

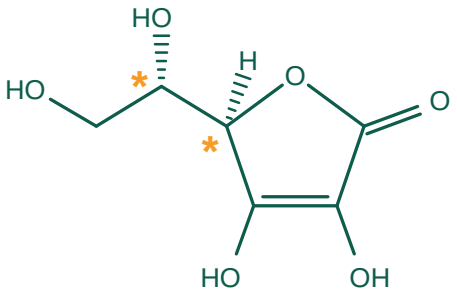
La molécule en compte deux (voir la formule) : le carbone du cycle qui porte l'atome H, et le carbone de la chaîne latérale qui porte un groupe OH.

Les carbones de la double liaison $C{=}C$ et celui du groupe $C{=}O$ ne sont pas tétraédriques ; le carbone du groupe CH_2OH porte deux H identiques.

Deux carbones asymétriques. La molécule est chirale : elle diffère de son image dans un miroir plan, les deux ne sont pas superposables.

PIÈGE
Deux carbones asymétriques ne garantissent pas la chiralité (une molécule peut posséder un plan de symétrie). L'argument attendu est la non-superposition à l'image dans un miroir, pas le simple décompte des C*.

COMPRENDRE
La chiralité, le carbone asymétrique et les énantiomères faisaient partie du programme de Terminale S. Ces notions ne figurent plus au programme actuel de la spécialité.



* : carbone asymétrique

1.1.1 · Acide L-ascorbique : les deux carbones asymétriques

1.1.2 Représenter l'énantiomère de l'acide L-ascorbique. La molécule possède-t-elle d'autres stéréoisomères ? Combien ? Quelle relation les lie à l'acide L-ascorbique ?

L'énantiomère est l'image de la molécule dans un miroir plan (voir la figure) : la configuration des deux carbones asymétriques est inversée.

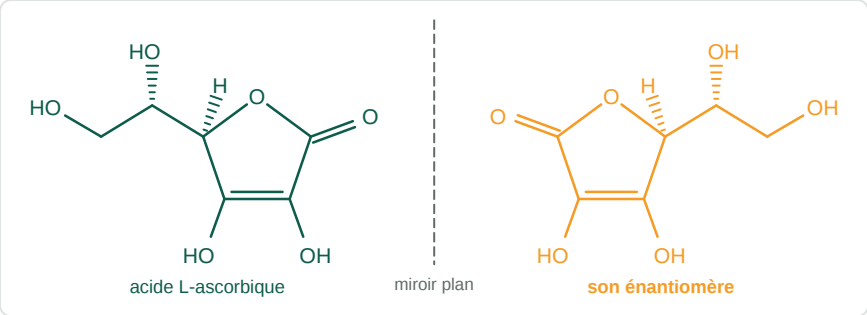
Avec deux carbones asymétriques, il existe $2^2 = 4$ stéréoisomères de configuration : l'acide L-ascorbique, son énantiomère et deux autres molécules, obtenues en inversant la configuration d'un seul des deux carbones asymétriques.

Aucune de ces deux molécules n'est l'image, dans un miroir, de l'acide L-ascorbique.

Oui : deux autres stéréoisomères, qui sont des **diastéréoisomères** de l'acide L-ascorbique.

COMPRENDRE
Les deux diastéréoisomères sont énantiomères l'un de l'autre. La double liaison du cycle ne crée aucune isomérie Z/E : un cycle à cinq atomes impose sa géométrie.

MÉTHODE
Pour dessiner un énantiomère, deux tracés équivalents : l'image dans un miroir placé à côté de la molécule, ou le même squelette en transformant chaque liaison en pointillés en liaison en trait plein épais.



1.1.2 · L'acide L-ascorbique et son image dans un miroir

1.2.1 Vérifier que le domaine de longueurs d'onde du spectre se situe bien dans l'infrarouge.

Données utiles axe du spectre : nombre d'onde σ de 400 à $4000\ \text{cm}^{-1}$

Nombre d'onde et longueur d'onde sont inverses l'un de l'autre : $\sigma = \dfrac{1}{\lambda}$, donc $\lambda = \dfrac{1}{\sigma}$.

$\lambda_{\text{min}} = \dfrac{1}{4000} = 2{,}5 \times 10^{-4}\ \text{cm} = 2{,}5\ \mu\text{m}$

$\lambda_{\text{max}} = \dfrac{1}{400} = 2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{cm} = 25\ \mu\text{m}$

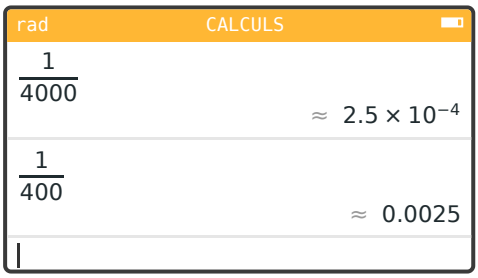
Le domaine visible s'arrête vers $800\ \text{nm} = 0{,}8\ \mu\text{m}$; l'infrarouge correspond aux longueurs d'onde plus grandes.

$2{,}5\ \mu\text{m} \leqslant \lambda \leqslant 25\ \mu\text{m}$: toutes ces longueurs d'onde dépassent $0{,}8\ \mu\text{m}$, le spectre est bien dans l'infrarouge.

PIÈGE
Avec σ en cm^{-1}, le calcul donne λ en centimètres, pas en mètres. Et le plus grand nombre d'onde correspond à la plus petite longueur d'onde.

COMPRENDRE
Les bornes 400 et $4000\ \text{cm}^{-1}$ sont des graduations lues sur l'axe : deux chiffres significatifs suffisent pour une vérification d'ordre de grandeur.

À LA CALCULATRICE



1.2.2 Identifier sur le spectre deux bandes d'absorption caractéristiques de l'acide L-ascorbique. Le spectre IR permet-il de le distinguer des autres stéréoisomères ?

Données utiles O–H : 3200 - 3600 cm^{-1} ; C–H : 2800 - 3100 cm^{-1} ; C=O : 1650 - 1750 cm^{-1}

- Bandes entre 3200 et $3550\ \text{cm}^{-1}$ environ : liaisons O–H des quatre groupes hydroxyle.
- Bande intense vers $1670\ \text{cm}^{-1}$: liaison C=O du cycle.

On observe aussi une bande très intense vers $2900\ \text{cm}^{-1}$, attribuée aux liaisons C–H, mais elle est présente dans presque toutes les molécules organiques.

Les stéréoisomères ont le même enchaînement d'atomes, donc exactement les mêmes liaisons : leurs spectres présentent les mêmes bandes caractéristiques.

Bandes O–H (3200 - 3550 cm^{-1}) et C=O (vers $1670\ \text{cm}^{-1}$). Le spectre IR ne permet pas de distinguer les stéréoisomères.

PIÈGE
Citer la liaison sans donner le nombre d'onde lu sur le spectre, ou choisir C–H comme bande « caractéristique » alors qu'elle n'apprend rien sur les groupes de la molécule.

MÉTHODE
Lire un spectre IR : repérer chaque creux de transmittance au-dessus de $1500\ \text{cm}^{-1}$, relever son nombre d'onde, puis l'associer à une liaison de la table qui existe réellement dans la molécule.

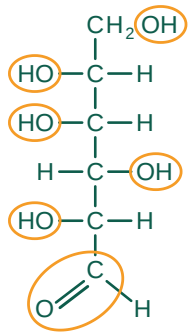
2.1.1 Recopier la formule du D-glucose, identifier ses groupes caractéristiques et nommer les familles de fonctions correspondantes.

La molécule porte (voir la formule) :

- cinq groupes hydroxyle $-\mathrm{OH}$, chacun lié à un carbone tétraédrique : famille des **alcools** ;
- un groupe carbonyle $\mathrm{C{=}O}$ situé en bout de chaîne, le carbone portant aussi un atome H : famille des **aldéhydes**.

Hydroxyle (alcool, cinq fois) et carbonyle en bout de chaîne (aldéhyde).

PIÈGE
Confondre le nom du groupe (hydroxyle, carbonyle) et celui de la famille (alcool, aldéhyde) : la question demande les deux. Un carbonyle en milieu de chaîne correspondrait à une cétone.



5 groupes hydroxyle –OH
famille des alcools

1 groupe carbonyle C=O en bout de chaîne
famille des aldéhydes

2.1.1 · D-glucose : groupes caractéristiques

2.1.2 Quel est l'intérêt du nickel de Raney dans l'étape (a) ? Que signifie l'expression « catalyse hétérogène » ?

Le nickel de Raney est un catalyseur : il accélère l'hydrogénation, donc réduit la durée de l'étape (a), sans figurer dans l'équation de la réaction ; il est régénéré en fin de transformation.

La catalyse est hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase : ici le nickel est un solide (poudre), le glucose est en solution et le dihydrogène est gazeux.

Le nickel augmente la vitesse de la réaction ; « hétérogène » : catalyseur et réactifs dans des phases différentes.

COMPRENDRE
Un catalyseur ne modifie pas l'état final : il permet de l'atteindre plus vite. Sous forme de poudre fine, il offre une grande surface de contact avec les réactifs, ce qui le rend plus efficace.

2.1.3 Quel type de modification a lieu au cours de l'étape (a) ? Quelle est la catégorie de la réaction ?

La chaîne carbonée reste la même (six carbones, non ramifiée) ; seul le groupe carbonyle de l'aldéhyde est transformé en groupe hydroxyle : c'est une modification de groupe caractéristique.

Deux réactifs, $\mathrm{C_6H_{12}O_6}$ et $\mathrm{H_2}$, donnent un seul produit, $\mathrm{C_6H_{14}O_6}$: les atomes d'hydrogène se fixent sur la double liaison $\mathrm{C{=}O}$, qui devient simple.

Modification de groupe caractéristique (aldéhyde $\rightarrow$ alcool) par une réaction d'**addition**.

MÉTHODE
Catégorie d'une réaction : addition si des atomes se fixent sur une liaison multiple (un seul produit) ; élimination si une liaison multiple se forme avec départ d'atomes ; substitution si un atome ou un groupe en remplace un autre.

2.2.1 Recopier la formule du D-sorbitol et identifier un site donneur de doublets d'électrons concerné par la réaction de l'étape (b).

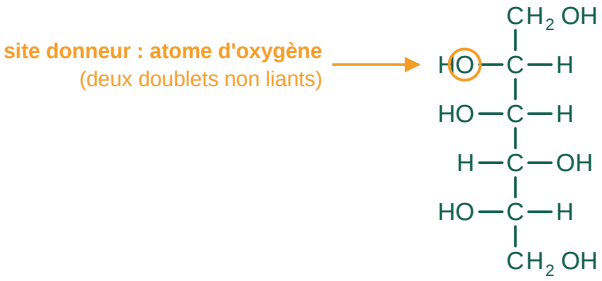
Données utiles électronégativités : H 2,2 ; C 2,5 ; O 3,5

En comparant le D-sorbitol et le L-sorbose, seul le deuxième carbone de la chaîne (en partant du haut) est modifié : son groupe $CH-OH$ devient $C=O$.

L'atome d'oxygène de ce groupe hydroxyle porte deux doublets non liants. Plus électronégatif que C et H ($3{,}5$ contre $2{,}5$ et $2{,}2$), il porte aussi une charge partielle négative δ^- : c'est un site riche en électrons.

Site donneur : l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle porté par le deuxième carbone.

COMPRENDRE
Un site donneur est riche en électrons : doublet non liant, liaison multiple ou atome chargé δ^-. Un site accepteur est au contraire appauvri en électrons : atome chargé δ^+ ou cation.



2.2.1 · D-sorbitol : site donneur concerné par l'étape (b)

2.2.2 À quelle catégorie de réaction correspond l'étape (b) ? Justifier.

Le D-sorbitol $C_6H_{14}O_6$ donne le L-sorbose $C_6H_{12}O_6$: la molécule perd deux atomes d'hydrogène (notés « $-2[H]$ » sur le schéma), l'un porté par le carbone, l'autre par l'oxygène voisin, et une double liaison $C=O$ apparaît entre ces deux atomes.

Aucun atome ne vient remplacer ceux qui partent.

C'est une réaction d'**élimination** : départ de deux atomes portés par des atomes voisins et formation d'une liaison double.

COMPRENDRE
Le texte qualifie cette étape d'oxydation : cela décrit le transfert d'électrons (l'alcool est oxydé en cétone). La « catégorie » demandée concerne, elle, le bilan sur la structure : addition, élimination ou substitution.

2.2.3 Quelle relation lie le D-glucose et le L-sorbose ?

Les deux molécules ont la même formule brute $C_6H_{12}O_6$, mais leurs atomes ne sont pas enchaînés de la même façon : le groupe carbonyle est en bout de chaîne dans le D-glucose (aldéhyde) et sur le deuxième carbone dans le L-sorbose (cétone).

Le D-glucose et le L-sorbose sont des **isomères de constitution**.

PIÈGE
Répondre « stéréoisomères » à cause des lettres D et L. Des stéréoisomères ont la même formule semi-développée ; ici les groupes caractéristiques diffèrent, donc l'enchaînement des atomes aussi.

3.1 Proposer une méthode permettant de repérer visuellement l'équivalence du titrage, en argumentant à l'aide des données.

Données utiles vert de bromocrésol : $3{,}8$ - $5{,}4$; BBT : $6{,}0$ - $7{,}6$; phénolphtaléine : $8{,}2$ - 10

On ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré dans l'erlenmeyer : l'équivalence est repérée par son changement de teinte. L'indicateur convient si sa zone de virage se situe dans le saut de pH, autour du pH à l'équivalence.

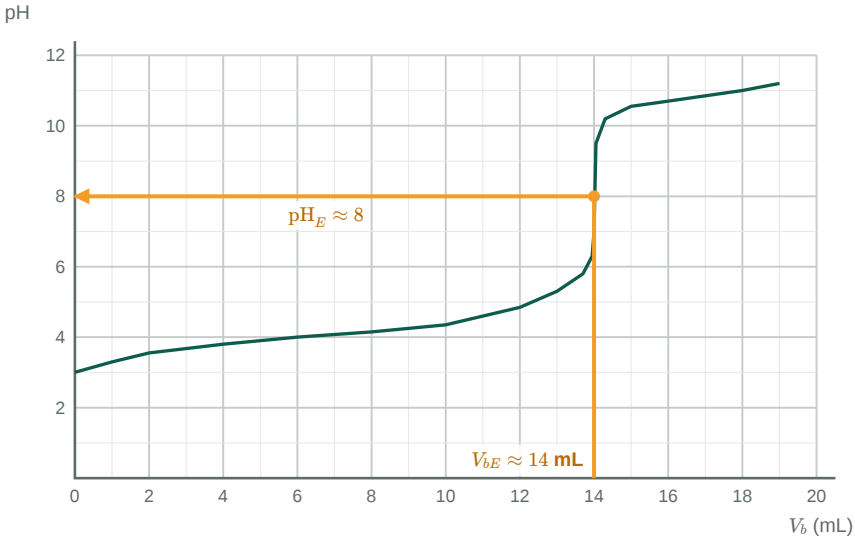
Sur la courbe, le saut, quasi vertical, s'étend de pH ≈ 6 à pH ≈ 10 pour $V_b \approx 14$ mL ; son milieu donne $\text{pH}_E \approx 8$.

- Vert de bromocrésol : il vire entre $3{,}8$ et $5{,}4$, bien avant l'équivalence. Il ne convient pas.
- BBT : sa zone de virage s'achève à $7{,}6$ et commence à $6{,}0$, au pied du saut : le changement de teinte débute un peu trop tôt.
- Phénolphtaléine : sa zone $(8{,}2$ - $10)$ est entièrement située dans la partie verticale du saut, tout près de pH_E.

On utilise la phénolphtaléine : l'équivalence est atteinte quand la solution passe de l'incolore au rose persistant, à la goutte près.

PIÈGE
Verser beaucoup d'indicateur : c'est lui-même un acide ou une base, qui consomme du réactif titrant. Quelques gouttes suffisent.

COMPRENDRE
Aucune zone de virage ne contient strictement $\text{pH}_E \approx 8$. Le BBT, dont la zone s'arrête à $7{,}6$, donnerait un volume très proche (passage du jaune au bleu) : ce choix, bien argumenté, est aussi recevable.



3.1 · Courbe du sujet : lecture du pH à l'équivalence, au milieu du saut

3.2 Les résultats expérimentaux sont-ils en accord avec l'indication du fabricant ? Argumenter à l'aide d'un encadrement du volume versé à l'équivalence.

Données utiles $C_b = 2{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $M = 176\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; huit valeurs de V_{bE} ; $\Delta X = 2\,\dfrac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$; indication : 500 mg

Encadrement du volume. Avec les $n = 8$ valeurs (mode statistique de la calculatrice) : $\overline{V_{bE}} = 14{,}125$ mL et $\sigma_{n-1} = 0{,}167$ mL.

$$\Delta V_{bE} = 2 \times \frac{0{,}167}{\sqrt{8}} = 0{,}12\ \text{mL}$$

Les volumes sont lus à 0,1 mL près : on garde un seul chiffre pour l'incertitude, arrondie par excès, soit $\Delta V_{bE} = 0{,}2$ mL.

$V_{bE} = (14{,}1 \pm 0{,}2)$ mL, c'est-à-dire $13{,}9\ \text{mL} \leqslant V_{bE} \leqslant 14{,}3\ \text{mL}$ (niveau de confiance 95 %).

Masse d'acide ascorbique. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (une mole pour une mole) : $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = C_b\,V_{bE}$.

$$m = C_b\,V_{bE}\,M$$

$m_{\text{min}} = 2{,}00 \times 10^{-1} \times 13{,}9 \times 10^{-3} \times 176 = 0{,}489$ g

$m_{\text{max}} = 2{,}00 \times 10^{-1} \times 14{,}3 \times 10^{-3} \times 176 = 0{,}503$ g

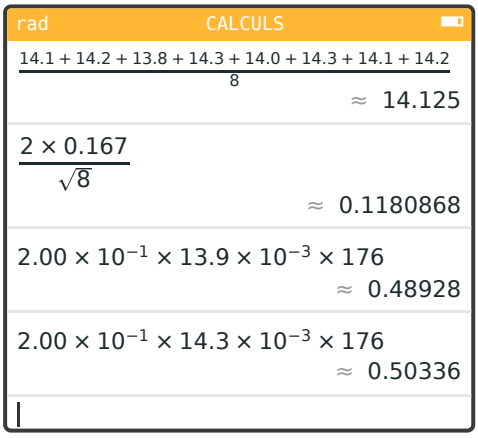
$489\ \text{mg} \leqslant m \leqslant 503\ \text{mg}$: la valeur annoncée, 500 mg, appartient à cet intervalle. Les résultats sont en accord avec l'indication du fabricant.

PIÈGE
Prendre σ_n au lieu de σ_{n-1} sur la calculatrice, oublier la division par $\sqrt{n}$, ou laisser les volumes en millilitres dans le calcul de la masse.

COMPRENDRE
En gardant deux chiffres, $\Delta V_{bE} = 0{,}12$ mL, on obtient $493\ \text{mg} \leqslant m \leqslant 502\ \text{mg}$: la conclusion est la même. Une incertitude s'arrondit toujours par excès.

MÉTHODE
Comparer une mesure à une valeur de référence : calculer la moyenne, l'incertitude, écrire l'intervalle, puis regarder si la valeur de référence est dedans. Sans intervalle, « c'est proche » ne vaut pas argument.

À LA CALCULATRICE



3.3 Que pourrait-on envisager pour rendre le résultat de l'analyse plus précis ?

- Augmenter le nombre de titrages : l'incertitude $\Delta V_{bE} = 2\,\dfrac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$ diminue lorsque n augmente.
- Réduire la dispersion des mesures (σ_{n-1}) en repérant mieux l'équivalence : suivi pH-métrique avec la méthode des tangentes ou de la courbe dérivée, plutôt qu'un changement de teinte apprécié à l'œil.
- Utiliser une solution titrante moins concentrée : le volume équivalent, plus grand, est lu sur la burette avec une meilleure précision relative.

Davantage de titrages, un repérage de l'équivalence plus fin (pH-métrie), une solution titrante plus diluée.

COMPRENDRE
L'incertitude varie comme $1/\sqrt{n}$: pour la diviser par deux, il faut quatre fois plus de titrages, soit 32 au lieu de 8.